

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**(11)Publication number : **01-316476**(43)Date of publication of application : **21.12.1989**

(51)Int.Cl.

**C23G 1/02****C11D 17/00****F28G 9/00**(21)Application number : **63-147013**(71)Applicant : **mitsubishi heavy ind ltd**(22)Date of filing : **16.06.1988**(72)Inventor : **HAYASHI YUKIO  
FURUSAWA TAKETOSHI  
FUJIOKA YUICHI****(54) DETERGENT FOR CALCIUM SULFATE SCALE**

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a detergent capable of efficiently dissolving and removing calcium sulfate scale on a heating surface, etc., by adding a specified amt. of hydrogencarbonate to a soln. of a specified pH contg. aminopolycarboxylic acid, a pH adjusting agent and a corrosion inhibitor.

CONSTITUTION: 1.5-2wt.% one or more kinds of hydrogencarbonates such as NaHCO<sub>3</sub> and KHCO<sub>3</sub> are added to a soln. of 7-9pH contg. aminopoly-carboxylic acid, a pH adjusting agent and a corrosion inhibitor to obtain a chemical detergent for calcium sulfate scale. EDTA may be used as the aminopolycarboxylic acid and the concn. is preferably regulated to about 5-15% in accordance with the amt. of scale to be removed. An alkali agent such as NaOH is used as the pH adjusting agent. The corrosion inhibitor may be a conventional corrosion inhibitor based on an amino deriv. and a surfactant. The detergent is preferably used at about 70-95°C and calcium sulfate scale is efficiently and safely dissolved and removed by circulating the detergent through a heat exchanger, etc.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

CLIPPEDIMAGE= JP401316476A

PAT-NO: JP401316476A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 01316476 A

TITLE: DETERGENT FOR CALCIUM SULFATE SCALE

PUBN-DATE: December 21, 1989

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

HAYASHI, YUKIO

FURUSAWA, TAKETOSHI

FUJIOKA, YUICHI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

MITSUBISHI HEAVY IND LTD

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP63147013

APPL-DATE: June 16, 1988

INT-CL (IPC): C23G001/02;C11D017/00 ;F28G009/00

US-CL-CURRENT: 510/247

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain a detergent capable of efficiently dissolving and removing calcium sulfate scale on a heating surface, etc., by adding a specified amt. of hydrogencarbonate to a soln. of a specified pH contg. aminopolycarboxylic acid, a pH adjusting agent and a corrosion inhibitor.

CONSTITUTION: 1.5-2wt.% one or more kinds of hydrogencarbonates such as NaHCO<sub>3</sub> and KHCO<sub>3</sub> are added to a soln. of 7-9pH contg. aminopoly-carboxylic acid, a pH adjusting agent and a corrosion inhibitor to obtain a chemical detergent for calcium sulfate scale. EDTA may be used as the

aminopolycarboxylic acid and the concn. is preferably regulated to about 5-15% in accordance with the amt. of scale to be removed. An alkali agent such as NaOH is used as the pH adjusting agent. The corrosion inhibitor may be a conventional corrosion inhibitor based on an amino deriv. and a surfactant. The detergent is preferably used at about 70-95&deg;C and calcium sulfate scale is efficiently and safely dissolved and removed by circulating the detergent through a heat exchanger, etc.

COPYRIGHT: (C)1989,JPO&Japio

## ⑫ 公開特許公報(A) 平1-316476

⑬ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成1年(1989)12月21日

C 23 G 1/02  
C 11 D 17/00  
F 28 G 9/008722-4K  
7614-4H  
Z-7715-3L 審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 硫酸カルシウムスケールの洗浄剤

⑯ 特 願 昭63-147013

⑰ 出 願 昭63(1988)6月16日

⑱ 発 明 者 林 行 男 長崎県長崎市飽の浦町1番1号 三菱重工業株式会社長崎研究所内

⑲ 発 明 者 古 澤 武 敏 長崎県長崎市飽の浦町1番1号 三菱重工業株式会社長崎研究所内

⑲ 発 明 者 藤 岡 祐 一 長崎県長崎市飽の浦町1番1号 三菱重工業株式会社長崎研究所内

⑳ 出 願 人 三菱重工業株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番1号

㉑ 代 理 人 弁理士 内 田 明 外3名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

硫酸カルシウムスケールの洗浄剤

## 2. 特許請求の範囲

アミノポリカルボン酸、pH調整剤及び腐食抑制剤よりなるpH 7～9の溶液に炭酸水素塩を1.5～2重量%添加してなることを特徴とする硫酸カルシウムスケールの洗浄剤。

## 3. 発明の詳細な説明

## 〔産業上の利用分野〕

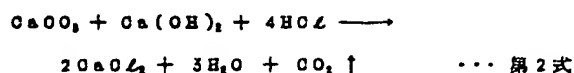
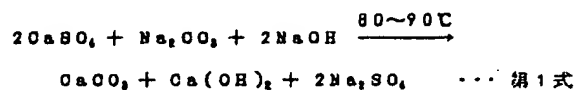
本発明は蒸発式海水淡水化装置及び海水冷却装置の伝熱面に析出、付着した硫酸カルシウムを主成分とするスケールを溶解除去するための洗浄剤に関する。

## 〔従来の技術〕

伝熱面に析出、付着するスケールがCaCO<sub>3</sub>、Mg(OH)<sub>2</sub>等のアルカリスケールは塩酸、硫酸等の無機酸あるいは蟻酸、スルファミン酸等の有機酸によつて溶解除去できるが、特に硫酸カルシウムを主成分とする硬質スケールの除去は次

のような複雑な方法であつた。

硫酸カルシウムを第1式に示すように高温の高アルカリで炭酸カルシウムと水酸化カルシウムに転換した後、第2式に示すように無機酸と反応させて溶解する。



しかしながら、第1式の反応で硫酸カルシウムスケールの内部までアルカリが浸透せず、表面だけしか炭酸カルシウムと水酸化カルシウムとに転換しないため、第1式及び第2式の反応を何度も繰り返さないと完全な溶解はできなかつた。

## 〔発明が解決しようとする課題〕

海水淡水化の方法は蒸発法、冷凍法、膜法など数多く開発されているが、現在最も実用化の

進んでいる方式は蒸発方式である。蒸発式海水淡水化装置での宿命的な問題として、伝熱面へのスケール析出、付着により伝熱を阻害し、装置の熱効率の低下、更にはプラントの運転停止をひき起す恐れがあげられる。

伝熱を阻害するスケールにはアルカリスケール〔 $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 〕と硫酸カルシウム( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaSO}_4$ )であるが、アルカリスケールの析出防止については酸を海水に添加して脱炭酸するpHコントロール技術が確立され、すでに実用化されているので問題はなくなつた。

一方、硫酸カルシウムの中でも無水塩は伝熱面に析出し易く、アルカリスケールのように根本的な析出防止法がないので、硫酸カルシウムを主成分とするスケールの析出、付着により伝熱を阻害した場合は、物理的方法によつて除去するか、付着が甚しい場合は伝熱部を取り替える必要がある。

本発明はかかる現状に鑑み、伝熱面スケール

を完全にかつ効率的に溶解除去できる化学的洗浄剤を提供しようとするものである。

〔課題を解決するための手段〕

本発明はアミノポリカルボン酸、pH調整剤及び腐食抑制剤よりなるpH 7～9の溶液に炭酸水素塩を1.5～2重量%添加してなることを特徴とする硫酸カルシウムスケールの洗浄剤である。

本発明におけるアミノポリカルボン酸としてはエチレンジアミン四酢酸(以下、EDTAと略す)、ニトリロ三酢酸(以下、NTAと略す)、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸(以下、HEDTAと略す)、ジエタレントリアミン五酢酸(以下、DTPAと略す)、トリエタレントトラミン六酢酸(以下、TTTAと略す)等があげられ、これらのアミノポリカルボン酸の少なくとも一種以上がスラリーとして使用される。

pH調整剤としては、上記スラリーのpHを7～9に調整することができるアルカリ剤なら

ば任意のものが使用し得るが、例をあげれば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、水酸化アンモニウム、水化ヒドラジンなどがある。

腐食抑制剤も公知の任意のものが使用できるが、例えば杉村化学工業株式会社製の主成分がアミノ誘導体及び界面活性剤よりなるヒピロンE-4、ヒピロンE-400及びヒピロンE-420などが使用できる。

また、炭酸水素塩としては、例えば炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素アンモニウムなどが使用でき、これらの一種以上を1.5～2重量%添加して使用する。

本発明の洗浄剤は、液温度70～95℃の範囲で使用することにより、硫酸カルシウムを主成分とする硬質スケールに対し非常にすぐれた溶解力がある。

また、洗浄時期及び方法としては、海水淡水化装置及び海水冷却装置の伝熱面にスケールが

析出、付着して熱効率が低下しはじめたら装置を一時停止して、上記洗浄液を洗浄部に灌注ポンプで注入し、循環ポンプで循環しながら洗浄液温度を70～95℃に保持して伝熱面に析出、付着した硫酸カルシウムを主成分とする硬質スケールを溶解除去するようにすればよい。

本発明洗浄剤による硫酸カルシウムスケールの溶解力及び溶解量はアミノポリカルボン酸濃度に左右されるので、その濃度は洗浄対象物に析出、付着した硫酸カルシウムのスケール量によつて決定されるが、効果的な洗浄を達成するためには5～15重量%の濃度が好ましい。

pH調整剤として使用されるアルカリ剤そのものは硫酸カルシウムスケールに対して溶解作用は全くないが、これらアルカリ剤をアミノポリカルボン酸に併用添加することによりアミノポリカルボン酸の水に対する溶解度を増すのと、それによる硫酸カルシウムスケールの間接的溶解助剤として大きな役目を果たすものである。

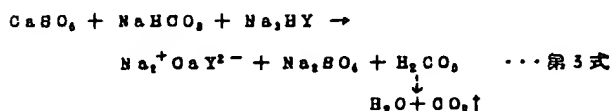
また炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、

炭酸水素アンモニウム等の炭酸水素塩そのものも上記のアルカリ剤と同様、直接的には硫酸カルシウムスケールに対して溶解力はないがアミノポリカルボン酸に上記アルカリ剤と併用添加することにより、硫酸カルシウムスケールの溶解力に最適なpH範囲(7~9)が保持する作用を果す。炭酸水素塩の添加量は1.5重量%以上が好ましく、それ以下の濃度では最適pH保持が困難となり2重量%以上に上げて、その変化は特にないので経済性を考慮して上限を2重量%とした。

もし、炭酸水素塩を全く併用添加せずに上記アルカリ剤のみでpHを7~9に調整して洗浄したとした場合、本発明洗浄剤中のアミノポリカルボン酸によつて硫酸カルシウムが溶出されるとカルシウムとアミノポリカルボン酸は強力な可溶性の錯塩を形成するので、硫酸が遊離してpHが低下することにより、pH5以下まで下がるので硫酸カルシウムの溶解はそれ以後殆んど過まなくなる。

ールを効果的に溶解するものと考えられる。

なお炭酸水素塩を添加することにより、pHが低下せず好適pH範囲を保持するのは第3式に示すように $H_2CO_3$ はpH7~9の範囲内では殆んど存在することなく $H_2CO_3 \rightarrow H_2O + CO_2 \uparrow$ に分解するためである。



ただし $Na_3HY$ : エチレンジアミン四酢酸の三ナトリウム塩(pH7~9)

Y: エチレンジアミン四酢酸の陰イオン

#### [実施例]

第1表に本発明の一実施例である試験結果を示す。

第1表に示した組成の洗浄液100mlを200mlのビーカーにとり、これに無水硫酸カルシウム2.25gの錠剤(市販の無水硫酸カルシウム粉

硫酸カルシウムを主成分とするスケールを溶解除去するときの効果的洗浄温度は高温になるほど大きい、実用上70~95℃の範囲内で十分である。

また本発明の洗浄剤には、腐食抑制剤を添加する必要があるが、腐食抑制剤としては、それが鋼材に対して腐食抑制効果を奏するものならば前述したように公知の腐食抑制剤が適宜選択して使用し得る。使用濃度は0.3%程度で十分である。

本発明において使用するアミノポリカルボン酸とpH調整のためのアルカリ剤とpH保持剤のための炭酸水素塩混合液による硫酸カルシウムスケールの溶解作用は、アミノポリカルボン酸としてEDTAを、pH調整剤として水酸化ナトリウムを、pH保持剤のために炭酸水素塩として炭酸水素ナトリウムを例にとつて説明すると、pH7~9の範囲において、EDTAのカルシウムに対するキレート形成は下記第1式に示すように作用し、カルシウムの硫酸塩スケ

末2.25gを $\phi 20 \times H 3$ mmの成型器に入れて油圧機で100kg/cm<sup>2</sup>まで加圧成型後、900℃の電気炉で焼結したもの)1~3錠を入れ、加熱板付きスター上において回転子で洗浄液を攪拌しながら所定の温度に維持して硫酸カルシウム錠剤が完全に溶解するまでの時間を求めた。完全に溶解しないものについては原子吸光度計により、定量的分析を行つてその溶解率を求めた。

また比較のため第2表に示す塩酸、硫酸等の無機酸及び過酸、スルファミン酸等の有機酸による洗浄効果についても行つた。

第 1 表

試験 番号	洗 淨 液 組 成					洗 淨 温 度 (℃)	無水硫酸 カルシウム 添加量	無水硫酸カ ルシウムの 溶解率(%)	溶解に要し た時間 (分)
	アミノポリカルボン酸	炭酸水素塩添加量	pH調整剤	洗浄時の 初期pH	洗浄後の pH				
実 施 例	1 エチレンジアミン四酢酸 (EDTA) 5 wt%	炭酸水素ナトリウム 0.5%	水酸化ナトリウム	8	4.4	70	225g/100ml	76	洗浄時間: 5hr 92 向 上 100 17 100 14
	2	炭酸水素ナトリウム 1.0%		8	5.0			92	
	3 腐食抑制剤	炭酸水素ナトリウム 1.5%		8	7.2			100	
	4 (ヒポソE400) 0.3wt%	炭酸水素ナトリウム 2.0%		8	8.6			100	
	5	向 上	炭酸水素ナトリウム 2%	7	7.2	70	225g/100ml	100	100 16 100 9 100 18 100 22
	6			7.5	8.3			100	
	7			9	9.4			100	
	8			10	9.8			100	
	9 ジエチレントリアミン五酢酸 (DTPA) 5.5wt%	炭酸水素アンモニウム 2%	水酸化ナトリウム	7	7.1	80	225g/100ml	100	100 12 100 7 100 10 100 18
	10 ニトロロ三酢酸(NTA) 2 wt%			7.5	7.6			100	
	11			8	8.3			100	
	12 ヒポソE400 0.3wt%			9	8.9			100	
	13 EDTA 5 wt%	炭酸水素ナトリウム 2%	水化ヒドラジン	7.5	7.7	70	225g/100ml	100	100 15 100 14 100 7
	14 ヒポソE400 0.3wt%	炭酸水素カリウム 2%			7.6			100	
	15	炭酸水素アンモニウム 2%			7.5			100	
	16	炭酸水素ナトリウム 2%			7.1	70	225g/100ml	100	100 10 100 8 100 5
	17 向 上	炭酸水素カリウム 2%	水酸化アンモニウム	7.5	7.0			100	
	18	炭酸水素アンモニウム 2%			7.1			100	
	19 DTPA 14 wt%	炭酸水素ナトリウム 1%	水酸化ナトリウム 1V0.1	2.5	7.7	85	4.5 g/100ml	100	20 100 23 100 28
	20 ヒポソE400 0.3wt%	炭酸水素カリウム 1%	水酸化ナトリウム 1V0.1		7.2			100	
	21 EDTA 15 wt%	炭酸水素アンモニウム 2%	水酸化アンモニウム		7.4			100	
	22 ヒポソE400 0.3wt%	炭酸水素ナトリウム 2%	モノエタノールアミン		7.6	70	225g/100ml	100	
	23 トリエチレントラミン六酢酸 (TTHA) 10 wt%	炭酸水素ナトリウム 2%	ジエタノールアミン	7.5	7.6			100	15 12 10
	24 ヒポソE400 0.3wt%		トリエタノールアミン		7.5			100	

第 2 表

試験 番号	洗 淨 液 組 成					洗 淨 温 度 (℃)	無水硫酸 カルシウム 添加量	無水硫酸カ ルシウムの 溶解率(%)	溶解に要し た時間 (分)
	無機酸, 有機酸	炭酸水素塩添加量	pH調整剤	洗浄時の 初期pH	洗浄後の pH				
比 較 例	25 塩 酸 5 wt%	-	-	-	-	70	225g/100ml	68	洗浄時間: 5 時間
	ヒポソA-100 0.3wt%								
	26 硫 酸 5 wt%					70	225g/100ml	18	向 上
	ヒポソB-2 0.3wt%								
例	27 塩 酸 5 wt%	-	-	-	-	95	225g/100ml	13	向 上
	ヒポソE400 0.3wt%								
	28 スルファミン酸 5 wt%	-	-	-	-	95	225g/100ml	42	向 上
	ヒポソE400 0.3wt%								

手 続 補 正 書

平成1年4月14日

特許庁長官 吉 田 文 毅 殿

## 〔 発 明 の 効 果 〕

本発明により次のような効果を奏する。

- (1) アミノポリカルボン酸にpH調整剤を添加してpHを7～9の範囲内に調整した溶液に、さらに炭酸水素塩を1.5～2%併用添加してなる混合液で洗浄することにより、アミノポリカルボン酸の硫酸カルシウムスケールに対する溶解は有効に作用するので、従来の塩酸、硫酸等の無機酸洗浄や蟻酸、スルファミン酸等の有機酸洗浄にくらべ、はるかに効率よく洗浄ができる。
- (2) アルカリ性側で洗浄ができるので、従来の無機酸や有機酸による洗浄のように洗浄時、水素ガス発生に伴う危険性もなく洗浄ができる。

代理人	内 田	明
代理人	萩 原	亮 一
代理人	安 西	篤 夫
代理人	平 石	利 子

1. 事件の表示 昭和63年特許願第147013号  
 2. 発明の名称 硫酸カルシウムスケールの洗浄剤  
 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人  
 住 所 東京都千代田区九の内二丁目5番1号  
 名 称 (620) 三 菱 重 工 業 株 式 会 社  
 代表者 飯 田 廣 太 郎

4. 代 理 人  
 住 所 東京都港区虎ノ門一丁目16番2号  
 虎ノ門千代田ビル 電話(504)1894  
 氏 名 弁理士(7179) 内 田 明  
 (ほか2名)

5. 補正命令の日付 自発補正  
 6. 補正により増加する発明の数 な し  
 7. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄



## 8. 補 正 の 内 容

- (1) 明細書第4頁ページ下1行目「・・・・・・調整」の次に「して溶解」を挿入する。
- (2) 第7ページ下4行の「硫酸」を「酸性硫酸塩」と訂正する。
- (3) 第8ページ下2行の「第1式」を「第3式」と訂正する。
- (4) 第9ページ第4行～第6行目の「 $H_2CO_3$ ・・・・・・ためである」を削除し、その代わりに「第(3)式に示すようにpH7以下に低下させるような生成物を形成しないためである」を入れる。
- (5) 第9ページ第9行目の「 $H_2O + CO_2 \uparrow$ 」を削除する。